

DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

## PATENTSCHRIFT

(19) DD (11) 268 857 A1

4(51) A 23 L 2/30

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

|      |                      |      |          |      |          |
|------|----------------------|------|----------|------|----------|
| (21) | WPA 23 L / 301 016 5 | (22) | 23.03.87 | (44) | 14.06.89 |
|------|----------------------|------|----------|------|----------|

(71) Akademie der Wissenschaften der DDR, Otto-Nuschke-Straße 22/23, Berlin, 1080, DD  
 (72) Kroll, Jürgen, Dr. Dipl.-Lebensmittelchem.; Krause, Manfred, Dr. Dipl.-Lebensmittelchem.; Kröck, Regina;  
 Bock, Willy, Dr. Dipl.-Chem., DD

(54) Verfahren zur Gewinnung von Pektinen

(55) Pektingewinnung, Behandlung von Apfel- und Citrustresten, Extraktion von Apflestresten, pektinhaltige pflanzliche Rohstoffe

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Gewinnung von Pektinen aus pektinhaltigen pflanzlichen Rohstoffen, insbesondere aus Apfel- und Citrustresten. Die gewonnenen Pektine sind als Lebensmittelbestandteile einsetzbar. Erfindungsgemäß werden die eingesetzten vorbehandelten Trester einer Extraktion mit sauren Extraktionsmitteln unterworfen. Mittels Membranfiltration erfolgt danach eine Auf trennung der anfallenden wässrigen Pektinextrakte in hochmolekulare Retenat- und in niedermolekulare Permeatfraktionen. Die resultierenden Permeatfraktionen werden anschließend erneut zur Hydrolyse und Extraktion eingesetzt.

ISSN 0433-6481

6 Seiten

-1- 268 857

**Patentanspruch:**

1. Verfahren zur Gewinnung von Pektinen aus pektinhaltigen pflanzlichen Rohstoffen, insbesondere aus Apfel- und Citrustrestern, durch Waschen, Hydrolyse und Extraktion der Rohstoffe im sauren Milieu, dadurch gekennzeichnet, daß die vorbehandelten Trester einer Extraktion mit sauren Extraktionsmitteln, vorzugsweise einer Perkolationsextraktion, unterworfen und die dabei anfallenden wäßrigen Pektinextrakte mittels Membranfiltration in hochmolekulare Retenatfraktionen und in niedermolekulare Permeatfraktionen getrennt und die dabei resultierenden Permeatfraktionen erneut zur Hydrolyse und Extraktion eingesetzt werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Trester auf ein Körngrößenspektrum von 0,3mm bis 5,0mm gebracht werden.
3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Zeitraum, in dem der Rohstoff mit dem Extraktionsmittel in Berührung bleibt, mindestens 15 min beträgt.
4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Perkolationsextraktion in Zyklen erfolgt.
5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Aufarbeitung der Extrakte durch Ultrafiltration erfolgt.
6. Verfahren nach Anspruch 1, 4 und 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Extrakte nach jedem Extraktionszyklus durch Ultrafiltration in hochmolekulare Retenat- und niedermolekulare Permeatfraktionen getrennt werden.
7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die UF-Permeatfraktion zur Extraktion, vorzugsweise zur Perkolationsextraktion, als Extraktionsmittel eingesetzt wird.
8. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die UF-Permeatfraktionen durch Reversosmose in RO-Retenatfraktionen, im wesentlichen bestehend aus Sacchariden und Genußsäuren, und in RO-Permeatfraktionen getrennt werden.
9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die RO-Permeatfraktionen zur Perkolationsextraktion als Extraktionsmittel eingesetzt wird.
10. Verfahren nach Anspruch 1, 5 und 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Verfahrensschritte Perkolationsextraktion und Membranfiltration bezüglich Extraktions- und Filtrationszeiten sowie Mengen an Extraktionsmittel und Permeat aufeinander abgestimmt sind.

Hierzu 1 Seite Zeichnung

**Anwendungsgebiet der Erfindung**

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Gewinnung von Pektinen aus pektinhaltigen pflanzlichen Rohstoffen, insbesondere aus Apfel- und Citrustrestern, die nach der Gewinnung von Apfelsaft sowie bei der Verarbeitung von Citrusfrüchten anfallen. Die resultierenden Pektine sind direkt bzw. nach Weiterverarbeitung zum Einsatz als Lebensmittelbestandteile geeignet.

**Charakteristik der bekannten technischen Lösungen**

Pektine werden bekanntlich aus pektinhaltigen Rückständen der Obstverarbeitung, wie z.B. bei der Gewinnung von Apfelsaft als Apfelterster oder bei der Verarbeitung von Citrusfrüchten zu Säften, als Citrustrester anfallen, gewonnen.

Dabei wird so verfahren, daß aus den nach Trocknung anfallenden Trestern (Trockentrester) nach Waschung mit Wasser durch Einwirkung von Säuren, z.B. Citrussäure, schweflige Säure, Salpetersäure, Phosphorsäure, Salzsäure, das darin als Zellwandbestandteil enthaltene unlösliche Protopektin partiell hydrolysiert und danach extrahiert wird. Die Hydrolyse und Extraktion werden dabei in Rührbehältern über 10 bis 15 Stunden und Temperaturen bis zu 90°C sowie einem Feststoff-/Flüssigkeitsverhältnis von 1:10 bis 1:15 zumeist diskontinuierlich durchgeführt. Aber auch Gegenstromverfahren sind zur Pektinextraktion aus Trestern beschrieben worden. Die fest/flüssig-Trennung erfolgt mittels Filtration.

Die Weiterverarbeitung des pektinhaltigen Extraktes (Dünnsaft) geschieht in der Weise, daß durch energetisch aufwendiges Eindampfen ein Pektinkonzentrat (Dicksaft) gewonnen wird, das einmal als Geliermittel direkt Verwendung findet oder aus dem durch Zusatz von Ethanol das darin enthaltene Pektin ausgefällt und danach getrocknet wird.

Weiterhin ist ein Verfahren bekannt geworden, bei dem durch Anwendung der Ultrafiltration (UF) pektinhaltige Extrakte konzentriert, gereinigt und danach getrocknet werden (DE-OS 3041096A1). Dieses Verfahren vermeidet zwar die bekannten Nachteile des Einsatzes von Alkohol, berücksichtigt jedoch nicht die Verwertung der anfallenden UF-Permeate, die bezüglich der Mengenbilanz den größeren Anteil ausmachen.

Es ist bereits vorgeschlagen worden, den nach partieller Hydrolyse des Protopektins und Extraktion des Pektins anfallenden Extrakt (Dünnsaft) mittels Membranfiltration in einer ersten Stufe durch Ultrafiltration in eine hochmolekulare UF-Retenatfraktion, im wesentlichen bestehend aus gelierfähigem Retenat, und in eine niedermolekulare UF-Permeatfraktion zu trennen und in einer zweiten Stufe eine Fraktionierung der niedermolekularen UF-Permeatfraktion durch Reversosmose (RO) in eine saures Prozeßwasser enthaltende RO-Permeatfraktion und in eine niedermolekulare RO-Retenatfraktion, im wesentlichen bestehend aus Sacchariden und Genußsäuren, durchzuführen und das nach Reversosmose anfallende saure RO-Permeat zur Hydrolyse und Extraktion der Trester einzusetzen.

Dieses Verfahren berücksichtigt jedoch nicht die zur Hydrolyse und Extraktion des Pektins aus den Tresterrohstoffen erforderlichen Bedingungen.

- 2 - 268 857

### Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung besteht demzufolge in der Entwicklung eines Verfahrens zur Extraktion und Gewinnung von Pektinen aus pektinhaltigen Obstrückständen auf der Basis von Fraktionen, die bei der Aufarbeitung von pektinhaltigen Extracten anfallen. Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, die speziellen Bedingungen für ein derartiges Verfahren aufzuzeigen.

### Derlegung des Wesens der Erfindung

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Gewinnung von Pektinen aus pektinhaltigen pflanzlichen Rohstoffen, insbesondere aus Apfel- und Citrustresten, durch Waschen, Hydrolyse und Extraktion der Rohstoffe im sauren Milieu, besteht darin, daß die vorbehandelten Trester einer Extraktion mit sauren Extraktionsmitteln, vorzugsweise einer Perkolationsextraktion unterworfen und die dabei anfallenden wässrigen Pektinextracte mittels Membranfiltration in hochmolekulare Retenatfraktionen und in niedermolekularen Permeatfraktionen getrennt und die dabei resultierenden Permeatfraktionen erneut zur Hydrolyse und Extraktion eingesetzt werden. Dabei ist gefunden worden, daß für die Perkolationsextraktion das Korngrößenspektrum der Trester eine wesentliche Bedeutung hat. Bei Teilchengrößen von kleiner als 0,3 mm ist die Perkolationsgeschwindigkeit so gering, daß eine technologisch vertretbare Verfahrensführung nicht mehr gewährleistet ist. Im Falle der Anwendung der bekannten Hydrolyse und Extraktion der Pektine in Flüssigkeitsbehältern führt diese Korngröße (kleiner als 0,3 mm) zu Problemen bei der fest/flüssig-Trennung. Beträgt die Korngröße der Trester mehr als 5,0 mm, dann wird eine ausreichende Extraktion der Pektine nicht mehr gewährleistet.

Das für die Perkolationsextraktion günstigste Korngrößenspektrum der Trester von vorzugsweise 0,5 bis 4,0 mm wird mittels an sich bekannter Zerkleinerungsverfahren erreicht.

Wie weiterhin gefunden worden ist, lassen sich Trester mit Teilchengrößen von kleiner als 0,3 mm auch dann zur Extraktion einsetzen, wenn eine weitere Vorbehandlung erfolgt ist.

Dazu sind Verfahren der Agglommerierung, wie z. B. die Pelletierung, geeignet, wobei wiederum vorzugsweise Teilchengrößen von 0,5 bis 4,0 mm angestrebt werden.

Die Perkolation kann in beheizbaren, mit Siebboden ausgestatteten Säulen bzw. Behältern durchgeführt werden. Aber auch Karussellextrakteure und andere in der Lebensmittelindustrie verfügbare Extractore, in denen Perkolationsextraktionen durchgeführt werden, sind zur Pektinextraktion gemäß dem vorgestellten Verfahren geeignet.

Eine entscheidende Größe für die Extraktion, vorzugsweise für die Perkolationsextraktion, ist der Zeitraum, in dem der Rohstoff (Trester) mit dem Extraktionsmittel in Berührung bleibt (Kontaktzeit). Es ist gefunden worden, daß nach dem erfindungsgemäßen Verfahren bei Extraktionstemperaturen von 70°C bis 80°C das Extraktionsmittel über einen Zeitraum von 15 min mit den vorbehandelten Trestern in Berührung bleiben muß. Wird die Extraktion in kürzeren Zeiträumen durchgeführt, dann ist der Extraktionseffekt zu gering, was sich in einer verminderten Viskosität der Extracte dokumentiert (Viskosität nach 15minütiger Kontaktzeit bei 70°C 20 bis 35 mPa · s, Viskosität nach 5minütiger Kontaktzeit bei 70°C 3 bis 6 mPa · s). Eine Erhöhung der Kontaktzeit während der Perkolationsextraktion führt nur noch zu einer vergleichsweise geringen Erhöhung der Viskosität (Viskosität des Extractes nach 30minütiger Kontaktzeit bei 70°C 30 bis 40 mPa · s).

Das erfindungsgemäße Verfahren ist weiterhin dadurch charakterisiert, daß die Extraktion, vorzugsweise die Perkolationsextraktion, in Zyklen erfolgt. Ein Zyklus beinhaltet dabei die Perkolationsextraktion bei einem bestimmten Feststoff/Flüssigkeitsverhältnis, z. B. 1:2, und einer festgelegten Kontaktzeit, z. B. 15 min. Dabei kann nach unterschiedlichen Varianten verfahren werden. Zum einen ist für jeden Extraktionszyklus der Einsatz pektinfreier Extraktionsmittel z. B. in Form von Permeaten aus der Ultrafiltration möglich (Variante 1).

Bei dieser Verfahrenswweise sind je nach Tresterbeschaffenheit 4 bis 6 Zyklen zur Hydrolyse und Extraktion des Pektins notwendig. Die resultierenden Extracte sind dann z. B. durch folgende Viskositäten charakterisiert: Extract nach dem 1. Zyklus 15 bis 35 mPa · s, Extract nach dem 2. Zyklus 20 bis 40 mPa · s, Extract nach dem 3. Zyklus 9 bis 15 mPa · s, Extract nach dem 4. Zyklus 4 bis 8 mPa · s, Extract nach dem 5. Zyklus 2 bis 6 mPa · s.

Es ist aber auch möglich, den Extract des 1. Zyklus als Extraktionsmittel für den 2. Zyklus einzusetzen, wobei der daraus resultierende Extract eine Viskosität von etwa 80 bis 200 mPa · s aufweist. Da dieser Extract eine verminderte Fließfähigkeit zeigt, ist es für die Extraktion vorteilhaft, die Extraktion nach dem 3. bis 5. Zyklus als Extraktionsmittel für die nicht extrahierten Trester einzusetzen. Bei Verwendung des Extractes nach dem 5. Zyklus zeigte sich eine Zunahme der Viskosität von 2 bis 8 mPa · s auf 50 bis 80 mPa · s (Variante 2). Es ist jedoch auch möglich, als eine weitere Variante die Perkolationsextraktion kontinuierlich zu betreiben und das Extraktionsmittel im Kreislauf über den Tresterrohstoff zu führen.

Zur weiteren Anreicherung der Extracte mit dem Ziel der Pektinewinnung wird die Ultrafiltration herangezogen und unter Verwendung solcher Membranen durchgeführt, die Moleküle mit einem Molekulargewicht von größer als 10000 zurückhalten. Unter diesen Bedingungen werden alle gelösrbaren Pektine in der UF-Retenatfraktion konzentriert. Das gleichzeitig anfallende UF-Permeat enthält niedermolekulare Verbindungen, hauptsächlich Mono-, Di- und Oligosaccharide sowie organische Säuren (z. B. Apfel- und Citronensäure). Außerdem sind in der UF-Permeatfraktion die zur Hydrolyse des Protopektins und zur Extraktion des Pektins zusätzlich eingesetzten Mineralsäuren enthalten.

Setzt man für jeden Extraktions-Zyklus pektinfreie Extraktionsmittel ein, dann wird eine Pektinfractionierung erzielt. Hinsichtlich der weitgefächerten Anwendung der Pektine in der Lebensmittelindustrie wird diese Möglichkeit als besonders vorteilhaft angesehen. Die entsprechenden Extracte werden jeweils dann separat mittels Ultrafiltration aufgearbeitet.

Es ist aber auch möglich, die Extracte aus den einzelnen Zyklen zu vereinigen und in dieser Form einer Ultrafiltration zu unterziehen. Entsprechendes gilt auch, wenn z. B. Variante 2 extrahiert wird.

Die nach Ultrafiltration resultierenden UF-Permeate enthalten 1 bis 20 mg/ml reduzierende Zucker sowie die zur Extraktion zugegebene Mineralsäure bzw. Genußsäure und sind direkt als Extraktionsmittel einsetzbar. Diese UF-Permeate sind so lange als Extraktionsmittel zu verwenden, bis der Gehalt an reduzierenden Zuckern auf 40 bis 50 mg/ml ansteigt.

Dann wird zur Abtrennung dieser niedermolekularen Verbindungen aus dem UF-Permeat die Reversosmose (RO) unter Anwendung solcher Membranen herangezogen, die Moleküle mit einem Molekulargewicht von größer als 100 zurückhalten. Es

- 3 - 268 857

reluiert ein RO-Retenat (Trockenmassegehalt größer als 10%), das einer biotechnologischen Verwertung zugeführt wird, sowie ein RO-Permeat, in dem die Hauptmenge der zugesetzten anorganischen Säuren enthalten ist. Dieses RO-Permeat ist so beschaffen, daß es als Extraktionsmittel erneut verwendet werden kann. Der wesentliche Vorteil des erfundungsgemäßem Verfahrens besteht darin, daß im Vergleich zur herkömmlichen Technologie der Pektinextraktion aus Trestern eine wesentliche Einsparung an Wasser (80 bis 90%) sowie an Mineralsäuren eintritt. Die Verfahrensschritte Perkolationsextraktion und Membranfiltration (Ultrafiltration und Reversosmose) sind bezüglich Extraktions- und Filtrationszeiten (letztere ausgedrückt für die Ultrafiltration und Reversosmose als Permeationsstromdichte in  $1/m^2 \cdot h$  = Durchflußrate für die jeweiligen Permeate durch die Membranen) sowie Menge an Extraktionsmittel und Menge der anfallenden Permeate so aufeinander abgestimmt, daß ein einheitliches, quasi-kontinuierliches bzw. kontinuierliches Verfahren resultiert. Das wird durch die entsprechende Dimensionierung der Extraktionsbehälter sowie der Anlagen für die Membran trennverfahren erreicht.

Das Verfahren wird durch nachfolgende Ausführungsbeispiele erläutert.

#### Ausführungsbeispiele

##### Beispiel 1

1 kg Apfeltrockentrester werden mittels einer Mühle auf ein Korngrößenspektrum von 0,6 bis 4,0 mm gebracht und gemeinsam mit 3 l Wasser in eine beheizbare Säule (Doppelmantel mit Heißwasseranschluß), die mit einem Siebboden ausgerüstet ist, gefüllt. Die Säule wird auf 60°C aufgeheizt, und nach einer Kontaktzeit von 15 min wird mittels einer Ablaufvorrichtung an der Unterseite der Säule das Tresterwaschwasser 1 abgelassen. Denech wird die Säule mit 1,5 l frischem auf 60°C aufgeheiztem Wasser gefüllt und nach 15 min das Tresterwaschwasser 2 abgelassen. Die Tresterwaschung wird in der beschriebenen Weise ein drittes Mal durchgeführt. Die Tresterwaschwässer 1 bis 3 werden vereinigt (4 l) und einen Reversosmose (RO) unter Verwendung einer Plattenmodulanlage und bei Einsatz von Celluloseacetat-(CA)-Membranen mit einer Molmasentrengrenze von größer als 100 unterworfen, bis das RO-Retenat einen Trockenmassegehalt von 16,9% und einem Gehalt an reduzierenden Zuckern von 98 mg/ml aufweist. Diese Fraktion ist zur biotechnologischen Verwertung geeignet.

Zu den gleichzeitig resultierenden RO-Permeates (Trockenmassegehalt 0,04%, Gehalt an reduzierenden Zuckern 0,2 mg/ml) werden gemeinsam mit soviel Salpetersäure auf die Säule gegeben, bis ein pH-Wert von 2,0 resultiert. Die Säulenfüllung wird auf 75°C aufgeheizt, und nach einer Kontaktzeit von 15 min wird der Extrakt 1 (Viskosität 28,5 mPa · s) abgelassen (1. Extraktionszyklus).

Der Extrakt 1 wird auf 60°C gekühlt und unter Verwendung einer Plattenmodulanlage und bei Einsatz von Polyurethan-(PU)-Membranen mit einer Molmasentrengrenze von größer als 10000 so lange behandelt, bis das UF-Retenat eine Viskosität von 780 mPa · s aufweist. Nach Sprühdrockung dieser Fraktion fällt ein Pektinpräparat mit den in der Tab. 1 angegebenen Eigenschaften an. Dieses Pektin besitzt einen vergleichsweise niedrigen Veresterungsgrad. Das gleichzeitig vorliegende UF-Permeat mit einem pH-Wert von 2,1 (1,1% Trockenmassegehalt; 7,5 mg/ml reduzierende Zucker) wird mit RO-Permeat auf 21 ergänzt, als Extraktionsmittel auf die Säule gegeben und nach einer Kontaktzeit von 15 min bei 75°C, wie beschrieben, der Extrakt 2 (Viskosität 32,8 mPa · s) abgelassen (2. Extraktionszyklus). Das nach Ultrafiltration anfallende UF-Retenat (Viskosität 735 mPa · s) wird getrocknet (Tab. 1). Das Pektin zeichnet sich durch ein hohes Durchschnittsmolekulargewicht, ausgedrückt durch die Grenzviskositätszahl, aus.

Das gleichzeitig erhaltene UF-Permeat mit einem pH-Wert von 2,2 (1,4% Trockenmassegehalt; 9,7 mg/ml reduzierende Zucker) wird durch Salpetersäurezusatz auf einen pH-Wert von 2,0 eingestellt, mit RO-Permeat auf 21 ergänzt, auf die Säule gegeben, nach einer Kontaktzeit von 15 min bei 75°C der Extrakt 3 (Viskosität 11,5 mPa · s) abgelesen (3. Extraktionszyklus) und mittels Ultrafiltration aufgearbeitet. Das resultierende UF-Retenat (Viskosität 745 mPa · s) wird getrocknet (Tab. 1). Hier erscheint die Hauptmenge des Pektins.

Das gleichzeitig anfallende UF-Permeat mit einem pH-Wert von 2,0 (1,4% Trockenmassegehalt; 9,7 mg/ml reduzierende Zucker) wird mit RO-Permeat auf 21 ergänzt und als Extraktionsmittel auf die Säule gegeben. Nach einer Kontaktzeit von 15 min bei 75°C wird, wie beschrieben, der Extrakt 4 (Viskosität 6,2 mPa · s) abgelesen (4. Extraktionszyklus) und mittels Ultrafiltration aufgearbeitet. Das anfallende UF-Retenat (Viskosität 717 mPa · s) wird getrocknet (Tab. 1). Dieses Pektin ist hinsichtlich seines Veresterungsgrades und Durchschnittsmolekulargewichtes mit dem Produkt aus dem 3. Extraktionszyklus vergleichbar.

Das entsprechende UF-Permeat mit einem pH-Wert von 2,0 (1,4% Trockenmassegehalt; 9,7 mg/ml reduzierende Zucker) wird mit RO-Permeat auf 21 ergänzt, als Extraktionsmittel auf die Säule gegeben, nach einer Kontaktzeit von 15 min bei 75°C, wie beschrieben, als Extrakt 5 (Viskosität 4,0 mPa · s) abgelesen (5. Extraktionszyklus) sowie mittels Ultrafiltration aufgearbeitet.

Das anfallende UF-Retenat (Viskosität 705 mPa · s) wird getrocknet (Tab. 1).

Das resultierende Pektin fällt in geringer Ausbeute mit einem vergleichsweise niedrigem Durchschnittsmolekulargewicht an.

Das UF-Permeat (1,4% Trockenmasse; 9,7 mg/ml reduzierende Zucker) kann in der vorliegenden Form erneut als Extraktionsmittel für weitere Pektinextraktionen herangezogen werden. Zur Abtrennung der reduzierenden Zucker und anderer niedermolekularer Bestandteile ist es jedoch auch möglich, das UF-Permeat einer Reversosmose zu unterwerfen.

Gemäß dieses Beispiels sind zur Tresterwaschung sowie zur Pektinextraktion 6 Teile Wasser pro 1 Teil Trockentrester eingesetzt worden (Feststoff/Flüssigkeitsverhältnis 1:6). Nach der herkömmlichen Technologie ist dafür ein Feststoff/Flüssigkeitsverhältnis von etwa 1:25 bis 1:36 erforderlich.

##### Beispiel 2

10 kg Apfeltrockentrester, mittels einer Walzenmühle zerkleinert und durch Sieben auf Teilchengrößen zwischen 1,0 bis 4,0 mm gebracht, werden mit jeweils 60 l Wasser 2 mal im Batch-Verfahren in einem beheizbaren Rührbehälter, der innen am Behälterboden zusätzlich mit einem Siebboden ausgerüstet ist, jeweils 15 min bei 60°C unter gelegentlichem langsamem Röhren gewaschen. Nach jeder Waschstufe erfolgt eine Abtrennung des Waschwassers von den Trestern mittels einer Ablaufvorrichtung an der Unterseite des Behälters. Die Tresterwaschwässer werden vereinigt und einer Reversosmose (RO) bei

- 4 - 268 857

Einsatz von Celluloseacetat-Membranen mit einer Molmassentrengrenze von größer als 100 unterworfen, bis das RO-Retenat einen Trockenmassegehalt von 13,9% und einen Gehalt an reduzierenden Zuckern von 83 mg/ml aufweist. Diese Fraktion ist zur biotechnologischen Verarbeitung geeignet.

20 l des gleichzeitig anfallenden RO-Permeates (Trockenmassegehalt 0,06%; Gehalt an reduzierenden Zuckern 0,3 mg/ml) werden als Extraktionsmittel in den Rührbehälter gegeben. Der pH-Wert der gesamten Mischung wird unter kurzem Aufrühen durch Salpetersäurezusatz auf 1,3 eingestellt, und nach einer Kontaktzeit von 15 min bei 80°C (ohne Rühren) wird der Extrakt 1 (20,5 l, Viskosität 32,6 mPa · s) abgelassen (1. Extraktionszyklus).

Danach werden erneut 20 l RO-Permeat (mit Salpetersäure auf einen pH-Wert von 2,0 eingestellt) als Extraktionsmittel in den Rührbehälter gegeben und 15 min bei 80°C auf die Trester einwirken lassen. Der Extrakt 2 (20 l, Viskosität 36,6 mPa · s) wird abgelassen (2. Extraktionszyklus).

Während des 2. Extraktionszyklus wird der Extrakt 1 bei 60°C unter Verwendung einer 10 m<sup>2</sup> Plattenmodulieranlage bei Einsatz von Polyurethan-Membranen mit einer Molmassentrengrenze von größer als 10000 so lange ultrafiltriert, bis das UF-Retenat eine Viskosität von 695 mPa · s aufweist. Das gleichzeitig anfallende UF-Permeat (15 l, pH-Wert 2,0, Trockenmassegehalt 1,2%, Gehalt an reduzierenden Zuckern 8,7 mg/ml) wird mit RO-Permeat auf 20 l ergänzt und der pH-Wert der Mischung mit Salpetersäure auf 2,0 nachgestellt. Nach Beendigung des 2. Extraktionszyklus wird diese Permeatmischung als Extraktionsmittel in den Behälter gegeben. Nach einer Kontaktzeit von 15 min bei 80°C wird der Extrakt 3 (Viskosität 13,1 mPa · s) abgelassen (3. Extraktionszyklus) und nachfolgend wie vorher durch Ultrafiltration in ein UF-Retenat (Viskosität 705 mPa · s) und ein UF-Permeat (15 l, pH-Wert 2,1, Trockenmassegehalt 1,1%, Gehalt an reduzierenden Zuckern 7,1 mg/ml) getrennt.

Während des 3. Extraktionszyklus wird der Extrakt 2, wie beschrieben, mittels Ultrafiltration in UF-Retenat (Viskosität 680 mPa · s) und UF-Permeat (15 l, pH-Wert 2,1, Trockenmassegehalt 1,3%, Gehalt an reduzierenden Zuckern 9,0 mg/ml) getrennt, die Permeatfraktion mit RO-Permeat auf 20 l ergänzt und der pH-Wert der Mischung mit Salpetersäure auf 2,0 nachgestellt. Nach Beendigung des 3. Extraktionszyklus wird diese Permeatmischung als Extraktionsmittel in den Behälter gegeben. Nach einer Kontaktzeit von 15 min bei 80°C wird der Extrakt 4 (Viskosität 7,8 mPa · s) abgelassen (4. Extraktionszyklus) und danach durch Ultrafiltration, wie bereits angegeben, in ein UF-Retenat (Viskosität 670 mPa · s) und ein UF-Permeat (14,5 l, pH-Wert 2,0, Trockenmassegehalt 1,3%, Gehalt an reduzierenden Zuckern 8,9 mg/ml) getrennt.

Die UF-Retenate werden vereinigt und getrocknet (Trockenpektinpräparat). Die UF-Permeate nach Aufarbeitung des 3. und 4. Extraktes können in der vorliegenden Form erneut als Extraktionsmittel für weitere Pektinextraktionen herangezogen werden. Zur Abtrennung der reduzierenden Zucker und anderer niedermolekularer Bestandteile (z. B. organische Säuren) ist es jedoch auch möglich, diese Fraktion einer Reversosmose zu unterwerfen. Das resultierende RO-Retenat ist dann zur biotechnologischen Verwertung geeignet, während das RO-Permeat zur Pektinhydrolyse und -extraktion eingesetzt werden kann.

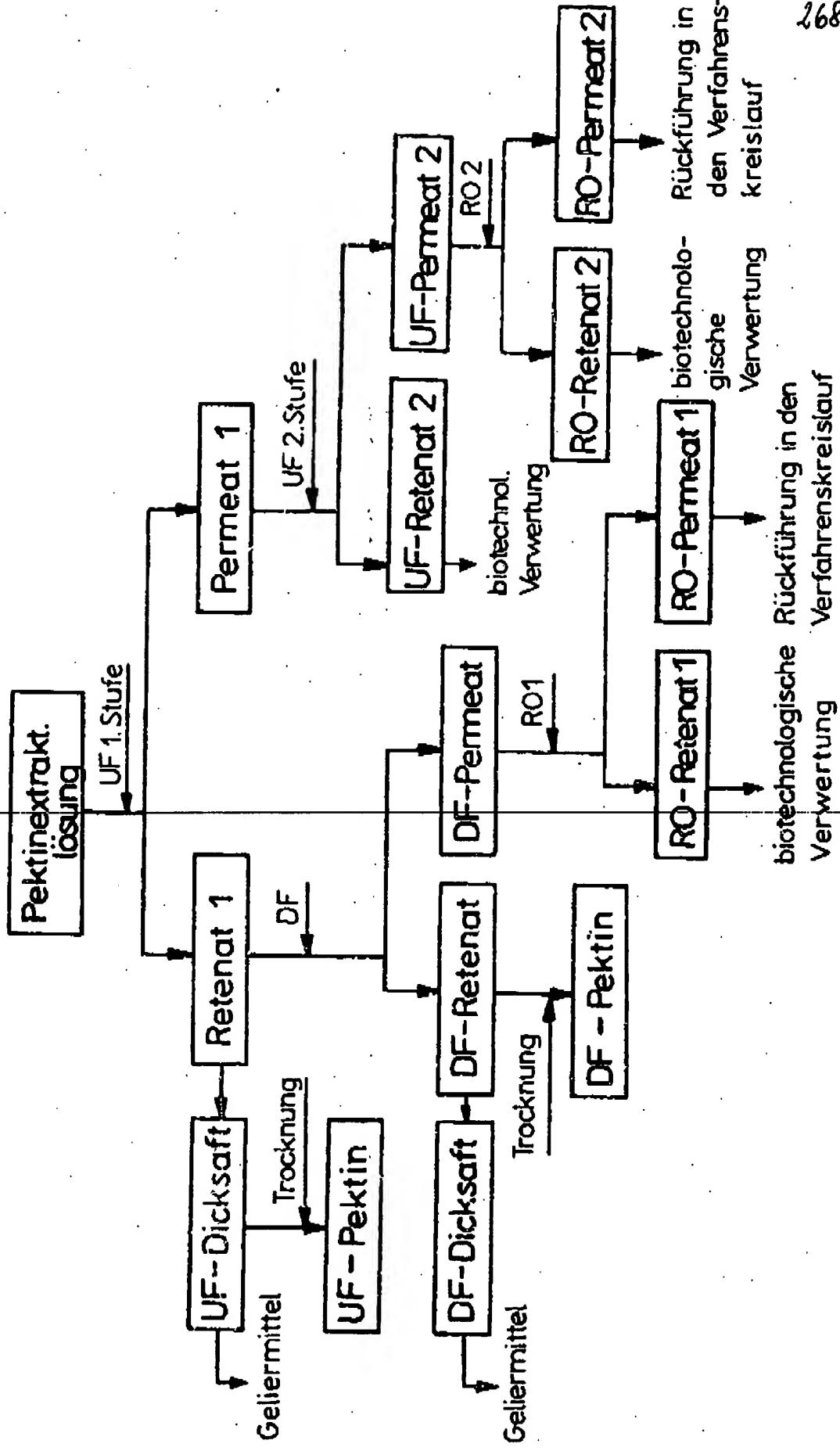
Tabelle 1

Charakterisierung der nach Perkolationsextraktion gewonnenen Pektine in Abhängigkeit vom Extraktionszyklus

| Extraktionszyklus | Ausbeute an Galacturonan (% von Gesamt) | Veresterungsgrad [%] | Grenzviskositätszahl [Z] [ml/g Galacturonan] |
|-------------------|---|----------------------|--|
| 1                 | 14                                      | 48,6                 | 690  |
| 2                 | 23                                      | 52,8                 | 735  |
| 3                 | 21                                      | 60,4                 | 650  |
| 4                 | 25                                      | 61,6                 | 645  |
| 5                 | 7                                       | 57,2                 | 480  |

268857

## Verfahren zur Aufarbeitung von Pektinextraktionslösungen



(12) AUSTRALIAN PATENT ABRIDGMENT

(19) AU

(11) AU-A-57753/80

(54) PURIFICATION OF BARK AND WOOD EXTRACTS

(71) COMMONWEALTH SCIENTIFIC AND INDUSTRIAL RESEARCH  
ORGANIZATION

(21) 57753/80 533791 (22) 2.5.79

(24) 2.5.79

(43) 17.7.80 (44) 8.12.83

(51)<sup>3</sup> C07G 17/00 C09J 3/16 C08G 8/20(72) YOSHIKASU YAZAKI, WILLIAM EDWIN HILLIS AND PETER JAMES  
COLLINS

(74) DM

(56) 26281/77 518703 C07G  
35643/63 277711 C07G

(57) Claim

1. A method for producing a low viscosity material from bark or wood suitable for use in a formaldehyde-condensation adhesive, which method comprises subjecting a conventional aqueous extract of bark or wood to ultrafiltration and separating out that fraction which does not contain the high viscosity producing materials.

9. A low viscosity material suitable for use in a formaldehyde-condensation adhesive whenever produced by a method defined in any one of the preceding claims.